

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198203

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

---

(51)Int.Cl.

H01C 7/00

---

(21)Application number : 2000-392380 (71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 25.12.2000 (72)Inventor : IGARASHI KATSUHIKO

---

(54) RESISTOR PASTE, THICK-FILM RESISTOR FORMED OF THE SAME, AND  
CIRCUIT BOARD EQUIPPED WITH THE THICK-FILM RESISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-free resistor paste, which is capable of having very superior TCR characteristics without being loaded with a large amount of TCR adjusting agent, a thick-film resistor formed of the resistor paste, and a circuit board equipped with the thick-film resistor.

SOLUTION: A lead-free resistor paste contains a lead-free glass composition, a lead-free conductive material, WO<sub>3</sub>, and a vehicle.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Resistive paste characterized by containing the glass constituent which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, WO<sub>3</sub>, and a vehicle.

[Claim 2] Resistive paste according to claim 1 with which said glass constituent is characterized by doing 0.1-45 volume % content of ten to 90 volume %, and said WO<sub>3</sub> for 9.9 to 89.9 volume %, and said conductive ingredient.

[Claim 3] Resistive paste according to claim 1 or 2 characterized by said glass constituent being a glass constituent which uses one or more sorts of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> as a principal component.

[Claim 4] Resistive paste given in any 1 term of claims 1-3 to which said glass constituent is characterized by containing one or more sorts of the barium oxide, a calcium oxide, sodium oxide, an oxidization potassium, lithium oxide, magnesium oxide, a strontium oxide, oxidization \*\*\*\*, a zinc oxide, and manganese oxide.

[Claim 5] Resistive paste given in any 1 term of claims 1-4 to which said conductive ingredient is characterized by being the multiple oxide of RuO<sub>2</sub> or Ru.

[Claim 6] the multiple oxide of said Ru -- Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BiInRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>IrRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, GdBiRu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and BaRuO<sub>3</sub>, BaRuO<sub>4</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub> and Co<sub>2</sub> -- the resistive paste according to claim 5 characterized by being RuO<sub>4</sub>, LaRuO<sub>3</sub>, or LiRuO<sub>3</sub>.

[Claim 7] Resistive paste given in any 1 term of claims 1-4 to which said conductive ingredient is characterized by being SnO<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, a Pd-Ag alloy, Pd, CoCrO<sub>4</sub>, NiCrO<sub>4</sub>, SiC, TaC, CaB<sub>6</sub>, BaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub> and YB<sub>6</sub>, Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>, or WSi<sub>2</sub>.

[Claim 8] The thick film resistor characterized by being formed in any 1 term of claims 1-7 using the resistive paste of a publication.

[Claim 9] The circuit board characterized by having at least one thick film resistor according to claim 8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the circuit board which has resistive paste, the thick film resistor formed using this resistive paste, and this thick film resistor.

[0002]

[Description of the Prior Art] After resistive paste mainly consists of a glass ingredient for giving affinity in order to adjust resistance generally, a conductive ingredient, and a vehicle and prints this on a substrate, when it calcinates, a thick film resistor is formed.

[0003] Conventionally, much resistive paste is the paste which the glass of a lead oxide system is used as a glass ingredient, and the compound of ruthenium oxide, or this ruthenium oxide and lead is used for it as a conductive ingredient, respectively, therefore contained lead.

[0004] Since it is not desirable from a viewpoint of environmental pollution to use the resistive paste which contained lead like for \*\*, research is made about a lead free-lancer's thick film resistor paste, and the proposal is made (JP,8-243342,A).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the resistive paste which constituted the conductive ingredient and the glass ingredient from a lead free-lancer in this way has the problem that the absolute value of the temperature coefficient (TCR) of the resistance will become remarkably large. For this reason, although adding many various TCR regulators, such as a metallic oxide, and aiming at TCR reduction is performed, it is difficult to lower TCR to the value which can fully be satisfied. Moreover, since the TCR regulator generally used is a minute amount or various regulators are used for it, the addition control is very difficult for it being not only dramatically difficult, but mixing to homogeneity. Consequently, manufacture is difficult and possibility of dispersion of being generated was in the property with the product.

[0006] Therefore, the object of this invention is to offer the circuit board which has the resistive paste of the lead free-lancer by whom a very good TCR property is acquired, the thick film resistor formed using this resistive paste, and this thick film resistor, even if it does not add many TCR regulators.

[0007]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the circuit board which has the resistive paste containing the glass constituent which does not contain lead, the conductive ingredient which does not contain lead, WO<sub>3</sub>, and a vehicle, the thick film resistor formed using this resistive paste, and this at least one thick film resistor is offered.

[0008] Even if it is a lead free-lancer's resistive paste, a TCR property is dramatically improved by containing WO<sub>3</sub>. Since the TCR value which can be satisfied even if it does not carry out variety addition of the TCR regulator can be acquired, inconvenience which manufacture becomes easy, and electrical characteristics vary for every product and becomes unstable does not arise.

[0009] It is desirable that 0.1-45 volume % content of ten to 90 volume % and WO<sub>3</sub> is done [ the glass constituent ] for 9.9 to 89.9 volume % and a conductive ingredient. In this invention, although not restricted especially about the content of WO<sub>3</sub>, it is more desirable that it is this range.

[0010] It is desirable that a glass constituent is a glass constituent which uses one or more sorts of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> as a principal component.

[0011] Containing one or more sorts of the barium oxide, a calcium oxide, sodium oxide, an oxidization potassium, lithium oxide, magnesium oxide, a strontium oxide, oxidization \*\*\*\*, a zinc oxide, and manganese oxide also has a desirable glass constituent.

[0012] The conductive ingredient of it being the multiple oxide of RuO<sub>2</sub> or Ru is also desirable. in this case, the multiple oxide of Ru -- Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BiInRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>IrRuO<sub>7</sub>, GdBiRu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, and BaRuO<sub>3</sub>, BaRuO<sub>4</sub>, SrRuO<sub>3</sub>, CaRuO<sub>3</sub> and Co<sub>2</sub> -- it is more desirable that it is RuO<sub>4</sub>, LaRuO<sub>3</sub>, or LiRuO<sub>3</sub>.

[0013] The conductive ingredient of it being SnO<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, a Pd-Ag alloy, Pd, CoCrO<sub>4</sub>, NiCrO<sub>4</sub>, SiC, TaC, CaB<sub>6</sub>, BaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub> and YB<sub>6</sub>, Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>, or WSi<sub>2</sub> is also desirable.

[0014]

[Embodiment of the Invention] In 1 operation gestalt of this invention, resistive paste is generated from the glass frit of 9.9 which does not contain lead - 89.9 volume %, the electric conduction particle of 10 which does not contain lead - 90 volume %, WO<sub>3</sub> of 0.1 - 45 volume %, and the vehicle that is distributing these in a medium. Although there is no limit especially about the content of WO<sub>3</sub> for improving a TCR property substantially, even if it is a lead free-lancer's resistive paste by containing WO<sub>3</sub> of the above amounts, TCR becomes less than [ \*\*120ppm/degree C ], and a TCR property is improved dramatically. Thus, since sufficient TCR value can be acquired even if it does not add a TCR regulator, manufacture is easy, and dispersion for every product is lost to electrical characteristics, and it is stabilized in them.

[0015] Although there will be especially no limit in the presentation if a glass frit is a lead free-lancer, it is desirable that it is glass which uses one or more sorts of B-2s O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> as a principal component.

[0016] This glass Silica glass, borosilicate glass, manganous silicate glass, manganese borate glass, Borosilicate manganese glass, silicic acid barium glass, boric acid barium glass, Borosilicate barium glass, calcium silicate glass, boric acid calcium glass, Borosilicate calcium glass, specific silicate glass, sodium borate glass, Borosilicate sodium glass, potassium silicate glass, boric acid potassium glass, Borosilicate potassium glass, silicic acid lithium glass, boric acid lithium glass, Borosilicate lithium glass, magnesium silicate glass, magnesium borate glass, They are borosilicate magnesium glass, silicic acid strontium glass, boric acid strontium glass, borosilicate strontium glass, silicic acid \*\*\*\* glass, boric acid \*\*\*\* glass, borosilicate \*\*\*\* glass, silicic acid zinc glass, zinc borate glass, or borosilicate zinc glass. Moreover, these glass may be mixed and used.

[0017] Before baking, the glass frit of this presentation is amorphous and may crystallize by baking.

[0018] Although especially a limit does not have it, the mean particle diameter of this glass frit has desirable about 5 micrometers or less, if screen-stencil nature is taken into consideration.

[0019] If an electric conduction particle is a lead free-lancer, there will be especially no limit in the presentation. For example RuO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, NdBiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, BiInRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Bi<sub>2</sub>IrRuO<sub>7</sub>, GdBiRu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, BaRuO<sub>3</sub>, BaRuO<sub>4</sub>, SrRuO<sub>3</sub> and CaRuO<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub>, LaRuO<sub>3</sub>, LiRuO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, a Pd-Ag alloy, Pd, CoCrO<sub>4</sub>, NiCrO<sub>4</sub>, SiC, TaC, CaB<sub>6</sub>, BaB<sub>6</sub>, SrB<sub>6</sub>, YB<sub>6</sub>, Ta<sub>2</sub>N, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub>, various Ru compounds and other conductive compounds of WSi<sub>2</sub> grade, or various alloys can be used. What uses one or more sorts of RuO<sub>2</sub> and BiRu<sub>2</sub>O<sub>7</sub> as a principal component especially is desirable.

[0020] The mean particle diameter of an electric conduction particle is desirable in respect of the point that that it is about 0.05-1.0 micrometers makes distribution of the particle of a under [ a paste ] good, and it makes the fluidity of resistive paste good, and noise figure.

[0021] As long as the final gestalt in resistive paste is set to WO<sub>3</sub>, the tungsten made to contain may be what kind of thing, for example, may be one or more sorts of W, WO, WO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, WC, and W<sub>2</sub>C. Moreover, WO<sub>3</sub> can be added to glass creation time, and effectiveness with the same said of considering as a glass component can be acquired.

[0022] As a vehicle, although binders, such as ethyl cellulose, a polyvinyl butyral, methacrylic resin, and butyl methacrylate, and solvents, such as terpineol, butyl carbitol, butyl carbitol acetate, acetate, toluene, alcohol, and a xylene, are used, various kinds of dispersants, an activator, a plasticizer, etc. are suitably chosen according to an application.

[0023] Moreover, although TCR property just with sufficient addition of WO<sub>3</sub> can be acquired,

various metallic oxides, such as an oxide which consists of an element of a transition-metals group if needed, and an oxide which consists of an element of a type metal group, may be added for the object of a TCR regulator or others.

[0024] The electric conduction particle powder and glass powder of a presentation like the above-mentioned are created, respectively, and resistive paste carries out weighing capacity of these with a vehicle, it is mixed and kneaded and is obtained.

[0025] What is necessary is to screen-stencil resistive paste on the substrate, and just to calcinate at the temperature of about 850 degrees C, in order to form a thick film resistor on a substrate.

Substrates may be an alumina substrate, an AlN substrate, other monolayer substrates, and a compound substrate, and may be multilayer substrates. A thick film resistor may be formed not only in the exterior of a multilayer substrate but in the interior.

[0026]

[Example] A concrete example explains this invention to a detail more below.

[0027] While changing volume % of a conductive ingredient and a glass ingredient mutually, the resistive paste sample when not adding with the case where WO<sub>3</sub> is added was created, respectively, these could be burned on the alumina substrate, the thick film resistor was created, and electrical characteristics were measured.

[0028] Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> was used as a conductive ingredient. As a glass ingredient, the glass constituent of 2:13 % of the weight of SiO<sub>2</sub>(s) was used ZnO:65 % of the weight and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:22% of the weight.

[0029] Weighing capacity of 2OBi<sub>3</sub> powder of the specified quantity and the RuO<sub>2</sub> powder was carried out so that it might be set to creation Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> of a conductive ingredient, and it mixed and dried with the ball mill. After holding the temperature of temperature-up *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. for the powder obtained by this mixing to 900 degrees C at the rate of 300 degrees C/hr for 10 hours, the powder of 2OBi<sub>2</sub>Ru<sub>7</sub> compound was obtained by cooling to a room temperature (25 degrees C) at the rate of 300 degrees C/hr.

[0030] Specified quantity weighing capacity of the creation ZnO of a glass ingredient and the powder of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> was carried out, and it mixed and dried with the ball mill. The powder obtained by this mixing was quenched and vitrified by carrying out underwater dropping, after holding the temperature of temperature-up *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. to 1500 degrees C at the rate of 300 degrees C/hr for 1 hour. The ball mill ground the obtained vitrification object and glass powder was obtained.

[0031] Resistive paste was obtained like creation \*\*\*\* of resistive paste by carrying out weighing capacity of the powder of 2OBi<sub>2</sub>Ru<sub>7</sub> created compound, glass powder, WO<sub>3</sub> powder, and the organic vehicle with which resin becomes by ethyl cellulose and a solvent becomes by terpeneol so that it may become each presentation, mixing with a stone mill vessel, and kneading by 3 more roll mill.

[0032] The predetermined configuration was made to screen-stencil and dry Ag-Pd conductive paste on creation of a thick film resistor, and the alumina substrate of 96% purity of electrical-characteristics measurement. Ag in Ag-Pd conductive paste was 85 % of the weight, and Pd was 15 % of the weight. It put into the belt furnace, and from the charge to blowdown, it could be burned by the pattern of 1 hour and this alumina substrate was carried out. Baking temperature made 10 minutes the holding time of 850 degrees C and the temperature of those.

[0033] Thus, the predetermined configuration was made to screen-stencil and dry the resistive paste created like the above-mentioned on the alumina substrate with which the conductor was formed. subsequently, a conductor -- resistive paste could be burned on the same conditions as printing, and the thick film resistor was obtained.

[0034] The electrical characteristics, i.e., the sheet resistance, and the TCR property of this thick film resistor were measured. TCR is related with the change in resistance from 25 degrees C to -55 degrees C -- cold -- it is related with TCR and the change in resistance from 25 degrees C to 125 degrees C -- hot -- TCR was measured.

[0035] The measurement result is shown in a table 1. in addition, the TCR value indicated to a table 1 is cold -- as hot as the absolute value of TCR -- it is the value of the larger one of the absolute values of TCR. Moreover, the number of samples in each presentation is 10.

[0036]

[A table 1]

導電性材料 (体積%)	ガラス材料 (体積%)	WO <sub>3</sub> (体積%)	シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	TCR 値 (ppm/°C)
30	70	0	80.5	$\pm 230000$
50	50	0	62.1	$\pm 160000$
70	30	0	40.7	$\pm 35300$
90	10	0	5.7	$\pm 32000$
30	63	7	1650.0	$\pm 120$
50	45	5	102.0	$\pm 108$
70	27	3	53.5	$\pm 55$
90	9	1	10.8	$\pm 49$
20	40	40	11.6M	$\pm 105$
20	30	50	測定不能	—

[0037] case it made WO<sub>3</sub> contain from a table 1 -- not making -- as compared with the case, the TCR value is improved dramatically [ ppm / // or less / degree C and / \*\*120 ]. Therefore, by containing WO<sub>3</sub>, even if it is a lead free-lancer's resistive paste showed that the TCR value which can be satisfied even if it does not carry out variety addition of the TCR regulator could be acquired.

[0038] Although not restricted especially about the content of WO<sub>3</sub>, it is desirable that 9.9 to 89.9 volume % and a conductive ingredient are [ ten to 90 volume % and WO<sub>3</sub> ] the range carried out 0.1-45 volume % content for a glass ingredient.

[0039] This invention cannot be shown in instantiation, and all of the operation gestalt and example which were described above cannot show it restrictively, and they can carry out this invention in other various deformation modes and modification modes. Therefore, the range of this invention is specified by only a claim and its equal range.

[0040]

[Effect of the Invention] As explained to the detail above, even if it is a lead free-lancer's resistive paste according to this invention, a TCR property is dramatically improved by containing WO<sub>3</sub>. Since the TCR value which can be satisfied even if it does not carry out variety addition of the TCR regulator can be acquired, inconvenience which manufacture becomes easy, and electrical characteristics vary for every product and becomes unstable does not arise.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198203

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01C 7/00

(21)Application number : 2000-392380

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 25.12.2000

(72)Inventor : IGARASHI KATSUHIKO

(54) RESISTOR PASTE, THICK-FILM RESISTOR FORMED OF THE SAME, AND CIRCUIT BOARD EQUIPPED WITH THE THICK-FILM RESISTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lead-free resistor paste, which is capable of having very superior TCR characteristics without being loaded with a large amount of TCR adjusting agent, a thick-film resistor formed of the resistor paste, and a circuit board equipped with the thick-film resistor.

SOLUTION: A lead-free resistor paste contains a lead-free glass composition, a lead-free conductive material, WO<sub>3</sub>, and a vehicle.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

• [Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-198203  
(P2002-198203A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 C 7/00

H 0 1 C 7/00

M 5 E 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-392380 (P2000-392380)

(22) 出願日 平成12年12月25日 (2000.12.25)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 五十嵐 克彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100074930

弁理士 山本 恵一

Fターム (参考) 5E033 AA03 AA18 AA43 BA03

(54) 【発明の名称】 抵抗体ペースト、該ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体及び該厚膜抵抗体を有する回路基板

(57) 【要約】

【課題】 多数のTCR調整剤を添加しなくとも極めて良好なTCR特性が得られる、鉛フリーの抵抗体ペースト、この抵抗体ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体及びこの厚膜抵抗体を有する回路基板を提供する。

【解決手段】 鉛を含まないガラス組成物と、鉛を含まない導電性材料と、WO<sub>3</sub>と、ビヒクルとを含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鉛を含まないガラス組成物と、鉛を含まない導電性材料と、 $\text{WO}_3$ と、ビヒクルとを含有することを特徴とする抵抗体ペースト。

【請求項2】 前記ガラス組成物が9.9～89.9体積%、前記導電性材料が10～90体積%、前記 $\text{WO}_3$ が0.1～45体積%含有されていることを特徴とする請求項1に記載の抵抗体ペースト。

【請求項3】 前記ガラス組成物が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ の1種以上を主成分とするガラス組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の抵抗体ペースト。

【請求項4】 前記ガラス組成物が、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化リン、酸化亜鉛及び酸化マンガンの1種以上を含有していることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の抵抗体ペースト。

【請求項5】 前記導電性材料が、 $\text{RuO}_2$ 又はRuの複合酸化物であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の抵抗体ペースト。

【請求項6】 前記Ruの複合酸化物が、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BiInRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{IrRuO}_7$ 、 $\text{GdBiRu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_4$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{LaRuO}_3$ 又は $\text{LiRuO}_3$ であることを特徴とする請求項5に記載の抵抗体ペースト。

【請求項7】 前記導電性材料が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 、Pd-Ag合金、Pd、 $\text{CoCrO}_4$ 、 $\text{NiCrO}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TaC}$ 、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{BaB}_6$ 、 $\text{SrB}_6$ 、 $\text{YB}_6$ 、 $\text{Ta}_2\text{N}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 又は $\text{WSi}_2$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の抵抗体ペースト。

【請求項8】 請求項1から7のいずれか1項に記載の抵抗体ペーストを用いて形成されたことを特徴とする厚膜抵抗体。

【請求項9】 請求項8に記載の厚膜抵抗体を少なくとも1つ有することを特徴とする回路基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、抵抗体ペースト、この抵抗体ペーストを用いて形成された厚膜抵抗体及びこの厚膜抵抗体を有する回路基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 抵抗体ペーストは、一般に、抵抗値を調整するため及び結合性を与えるためのガラス材料と、導電性材料と、ビヒクルとから主として構成されており、これを基板上に印刷した後、焼成することによって厚膜抵抗体が形成される。

【0003】 従来より、多くの抵抗体ペーストは、ガラス材料として酸化鉛系のガラスを、導電性材料として酸化ルテニウム又はこの酸化ルテニウム及び鉛の化合物をそれぞれ用いており、従って鉛を含有したペーストとなっている。

【0004】 こように鉛を含有した抵抗体ペーストを使用することは、環境汚染の観点から望ましくないため、鉛フリーの厚膜抵抗体ペーストについて研究がなされており、提案がなされている（特開平8-243342号公報）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このように導電性材料及びガラス材料を鉛フリーで構成した抵抗体ペーストは、その抵抗値の温度係数（TCR）の絶対値が著しく大きくなってしまいうという問題を有している。このため、金属酸化物等の種々のTCR調整剤を多数添加してTCR低減を図ることが行われるが、十分に満足できる値までTCRを下げることは難しい。また、一般的に用いられているTCR調整剤は、微量であったり、多種の調整剤を用いるのでその添加量制御が非常に難しいのみならず、均一に混合することも極めて難しい。その結果、製造が困難であり、また、製品によって特性にばらつきの生じる可能性があった。

【0006】 従って本発明の目的は、多数のTCR調整剤を添加しなくとも極めて良好なTCR特性が得られる、鉛フリーの抵抗体ペースト、この抵抗体ペーストを用いて形成した厚膜抵抗体及びこの厚膜抵抗体を有する回路基板を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、鉛を含まないガラス組成物と、鉛を含まない導電性材料と、 $\text{WO}_3$ と、ビヒクルとを含有する抵抗体ペースト、この抵抗体ペーストを用いて形成された厚膜抵抗体及びこの厚膜抵抗体を少なくとも1つ有する回路基板が提供される。

【0008】 鉛フリーの抵抗体ペーストであっても、 $\text{WO}_3$ を含有することによって、TCR特性が劇的に改善される。TCR調整剤を多量添加しなくても満足できるTCR値を得ることができるので、製造が容易となりかつ製品毎に電気的特性がばらついて不安定となるような不都合が生じない。

【0009】 ガラス組成物が9.9～89.9体積%、導電性材料が10～90体積%、 $\text{WO}_3$ が0.1～45体積%含有されていることが好ましい。本発明において、 $\text{WO}_3$ の含有量については特に制限されないが、この範囲であることがより好ましい。

【0010】 ガラス組成物が、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ の1種以上を主成分とするガラス組成物であることが好ましい。

【0011】 ガラス組成物が、酸化バリウム、酸化カル

シウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化ストロンチウム、酸化りん、酸化亜鉛及び酸化マンガンの1種以上を含有していることも好ましい。

【0012】導電性材料が、 $\text{RuO}_2$ 又はRuの複合酸化物であることも好ましい。この場合、Ruの複合酸化物が、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BiInRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{IrRuO}_7$ 、 $\text{GdBiRu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_4$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{LaRuO}_3$ 又は $\text{LiRuO}_3$ であることがより好ましい。

【0013】導電性材料が、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 、Pd-Ag合金、Pd、 $\text{CoCrO}_4$ 、 $\text{NiCrO}_4$ 、SiC、TaC、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{BaB}_6$ 、 $\text{SrB}_6$ 、 $\text{YB}_6$ 、 $\text{Ta}_2\text{N}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 又は $\text{WSi}_2$ であることも好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の一実施形態においては、抵抗体ペーストは、鉛を含まない9.9~89.9体積%のガラスフリットと、鉛を含まない10~90体積%の導電粒子と、0.1~45体積%の $\text{WO}_3$ と、これらを媒体中に分散させているビヒクルとから生成される。TCR特性を大幅に改善するための $\text{WO}_3$ の含有量については特に制限はないが、上述のような量の $\text{WO}_3$ を含有することによって、鉛フリーの抵抗体ペーストであっても、TCRが $\pm 120 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下となり、TCR特性が劇的に改善される。このように、TCR調整剤を添加しなくとも充分なTCR値を得ることができるので、製造が容易でありかつ電気的特性に製品毎のばらつきがなくなり安定する。

【0015】ガラスフリットは、鉛フリーであれば特にその組成に制限はないが、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2$ の1種以上を主成分とするガラスであることが好ましい。

【0016】このガラスは、珪酸ガラス、硼珪酸ガラス、珪酸マンガンガラス、硼酸マンガンガラス、硼珪酸マンガンガラス、珪酸バリウムガラス、硼酸バリウムガラス、硼珪酸バリウムガラス、珪酸カルシウムガラス、硼酸カルシウムガラス、硼珪酸カルシウムガラス、珪酸ナトリウムガラス、硼酸ナトリウムガラス、硼珪酸ナトリウムガラス、珪酸カリウムガラス、硼酸カリウムガラス、硼珪酸カリウムガラス、珪酸リチウムガラス、硼酸リチウムガラス、硼珪酸リチウムガラス、珪酸マグネシウムガラス、硼酸マグネシウムガラス、硼珪酸マグネシウムガラス、珪酸ストロンチウムガラス、硼酸ストロンチウムガラス、硼珪酸ストロンチウムガラス、珪酸りんガラス、硼酸りんガラス、硼珪酸りんガラス、珪酸亜鉛ガラス、硼酸亜鉛ガラス又は硼珪酸亜鉛ガラスである。また、これらガラスを混合して使用しても良い。

【0017】この組成のガラスフリットは、焼成前は非晶質であり、焼成によって結晶化しても良い。

【0018】このガラスフリットの平均粒径は、特に制限はないが、スクリーン印刷性を考慮すれば、約 $5 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0019】導電粒子は、鉛フリーであれば特にその組成に制限はない。例えば、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 $\text{CdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NdBiRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{BiInRu}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{IrRuO}_7$ 、 $\text{GdBiRu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{BaRuO}_3$ 、 $\text{BaRuO}_4$ 、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{CaRuO}_3$ 、 $\text{Co}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{LaRuO}_3$ 、 $\text{LiRuO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{LaB}_6$ 、Pd-Ag合金、Pd、 $\text{CoCrO}_4$ 、 $\text{NiCrO}_4$ 、SiC、TaC、 $\text{CaB}_6$ 、 $\text{BaB}_6$ 、 $\text{SrB}_6$ 、 $\text{YB}_6$ 、 $\text{Ta}_2\text{N}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 又は $\text{WSi}_2$ 等の各種Ru化合物や他の導電性化合物、若しくは各種合金を用いることができる。特に、 $\text{RuO}_2$ 及び $\text{BiRu}_2\text{O}_7$ の1種以上を主成分とするものが好ましい。

【0020】導電粒子の平均粒径は、0.05~1.0  $\mu\text{m}$ 程度であることがペースト中での粒子の分散を良好にして抵抗体ペーストの流動性を良好にする点及びノイズ特性の点で望ましい。

【0021】含有させるタングステンは、抵抗体ペーストにおける最終的な形態が $\text{WO}_3$ となるものであればいかなるものであっても良く、例えば、W、 $\text{WO}$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、WC及び $\text{W}_2\text{C}$ の1種以上であって良い。また、 $\text{WO}_3$ をガラス作成時に添加し、ガラス成分とすることでも同様な効果を得ることができる。

【0022】ビヒクルとしては、エチルセルロース、ポリビニルブチラル、メタクリル樹脂、ブチルメタアクリレート等のバインダと、ターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、アセテート、トルエン、アルコール、キシレン等の溶剤とが用いられるが、その他各種の分散剤、活性剤、可塑剤等が用途に応じて適宜選択される。

【0023】また、 $\text{WO}_3$ の添加のみでも充分なTCR特性を得ることができるが、必要に応じて遷移金属群の元素からなる酸化物、典型金属群の元素からなる酸化物等の各種金属酸化物をTCR調整剤又はその他の目的で添加しても良い。

【0024】抵抗体ペーストは、前述のごとき組成の導電粒子粉末とガラス粉末とをそれぞれ作成し、これらを、ビヒクルと共に秤量し混合及び混練して得られる。

【0025】基板上に厚膜抵抗体を形成するには、その基板上に抵抗体ペーストをスクリーン印刷し、 $850^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成すれば良い。基板は、アルミナ基板、AlN基板、その他の単層基板、複合基板であっても良いし、多層基板であっても良い。厚膜抵抗体は、多層基板の外部のみならず内部に形成しても良い。

## 【0026】

【実施例】以下具体的な実施例により本発明をより詳細に説明する。

【0027】導電性材料とガラス材料との体積%を互いに変えると共に、 $WO_3$ を添加した場合と添加しない場合の抵抗体ペースト試料をそれぞれ作成し、これらをアルミナ基板上に焼き付けて厚膜抵抗体を作成して電気的特性を測定した。

【0028】導電性材料としては $Bi_2Ru_2O_7$ を用いた。ガラス材料としては $ZnO$ ：65重量%、 $B_2O_3$ ：22重量%、 $SiO_2$ ：13重量%のガラス組成物を用いた。

## 【0029】導電性材料の作成

$Bi_2Ru_2O_7$ となるように所定量の $Bi_2O_3$ 粉末と $RuO_2$ 粉末とを秤量し、ボールミルで混合して乾燥した。この混合によって得られた粉を、 $300^\circ C/hr$ の速度で $900^\circ C$ まで昇温しその温度を10時間保持した後に $300^\circ C/hr$ の速度で室温（ $25^\circ C$ ）まで冷却することによって、 $Bi_2Ru_2O_7$ 化合物の粉末を得た。

## 【0030】ガラス材料の作成

$ZnO$ 、 $B_2O_3$ 、 $SiO_2$ の粉末を所定量秤量し、ボールミルで混合して乾燥した。この混合によって得られた粉を、 $300^\circ C/hr$ の速度で $1500^\circ C$ まで昇温しその温度を1時間保持した後に水中投下することによって急冷し、ガラス化した。得られたガラス化物をボールミルで粉碎し、ガラス粉末を得た。

## 【0031】抵抗体ペーストの作成

上述のごとく作成した $Bi_2Ru_2O_7$ 化合物の粉末

と、ガラス粉末と、 $WO_3$ 粉末と、樹脂がエチルセルロース、溶剤がターピネオールでなる有機ビヒクルとを各組成となるように秤量し、らいかい器で混合し、さらに3本ロールミルで混練することにより、抵抗体ペーストを得た。

## 【0032】厚膜抵抗体の作成及び電気的特性測定

96%純度のアルミナ基板上に、 $Ag-Pd$ 導体ペーストを所定形状にスクリーン印刷して乾燥させた。 $Ag-Pd$ 導体ペーストにおける $Ag$ は85重量%、 $Pd$ は15重量%であった。このアルミナ基板を、ベルト炉に入れ、投入から排出まで1時間のパターンで焼き付けした。焼き付け温度は $850^\circ C$ 、その温度の保持時間は10分とした。

【0033】このようにして導体が形成されたアルミナ基板上に前述のごとく作成した抵抗体ペーストを所定形状にスクリーン印刷して乾燥させた。次いで、導体焼付けと同じ条件で抵抗体ペーストを焼き付け、厚膜抵抗体を得た。

【0034】この厚膜抵抗体の電気的特性、即ちシート抵抗及びTCR特性を測定した。TCRは、 $25^\circ C$ から $-55^\circ C$ への抵抗値変化に関するコールドTCRと、 $25^\circ C$ から $125^\circ C$ への抵抗値変化に関するホットTCRとを測定した。

【0035】その測定結果を表1に示す。なお、表1に記載したTCR値は、コールドTCRの絶対値とホットTCRの絶対値とのうちの大きい方の値である。また、各組成における試料数は10である。

## 【0036】

## 【表1】

導電性材料 (体積%)	ガラス材料 (体積%)	$WO_3$ (体積%)	シート抵抗値 ( $\Omega/\square$ )	TCR値 (ppm/ $^\circ C$ )
30	70	0	80.5	$\pm 230000$
50	50	0	62.1	$\pm 160000$
70	30	0	40.7	$\pm 35300$
90	10	0	5.7	$\pm 32000$
30	63	7	1650.0	$\pm 120$
50	45	5	102.0	$\pm 108$
70	27	3	53.5	$\pm 55$
90	9	1	10.8	$\pm 49$
20	40	40	11.6M	$\pm 105$
20	30	50	測定不能	—

【0037】表1より、 $WO_3$ を含有させた場合は、させない場合に比してTCR値が $\pm 120 ppm/^\circ C$ 以下と劇的に改善されている。従って、鉛フリーの抵抗体ペーストであっても、 $WO_3$ を含有することによって、TCR調整剤を多種類添加しなくても満足できるTCR値を得ることができることが分かった。

【0038】 $WO_3$ の含有量については特に制限されないが、ガラス材料が9.9～89.9体積%、導電性材料が10～90体積%、 $WO_3$ が0.1～4.5体積%含有されている範囲であることが好ましい。

【0039】以上述べた実施形態及び実施例は全て本発明を例示的に示すものであって限定的に示すものではなく、本発明は他の種々の変形態様及び変更態様で実施することができる。従って本発明の範囲は特許請求の範囲及びその均等範囲によってのみ規定されるものである。

## 【0040】

【発明の効果】以上詳細に説明したように本発明によれば、鉛フリーの抵抗体ペーストであっても、 $WO_3$ を含有することによって、TCR特性が劇的に改善される。TCR調整剤を多種類添加しなくても満足できるTCR

値を得ることができるので、製造が容易となりかつ製品  
毎に電气的特性がばらついて不安定となるような不都合  
が生じない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**